

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-335087

(43) 公開日 平成4年(1992)11月24日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/00		F 6917-4H		
11/06		Z 6917-4H		
H 0 5 B 33/14		8815-3K		

審査請求 未請求 請求項の数1(全10頁)

(21) 出願番号 特願平3-107540

(22) 出願日 平成3年(1991)5月13日

(71) 出願人 000005968

三菱化成株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 佐藤 佳晴

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三

菱化成株式会社総合研究所内

(72) 発明者 金井 浩之

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三

菱化成株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 重野 剛

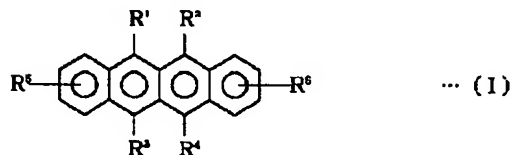
(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子

(57) 【要約】

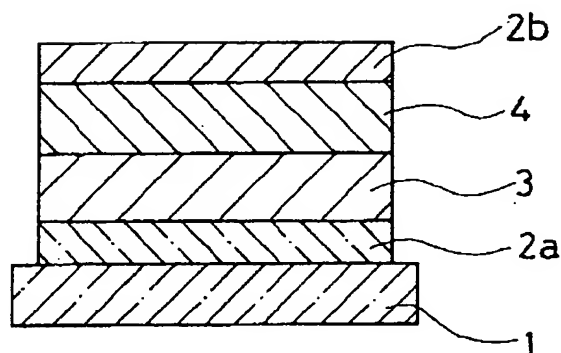
【目的】 高発光効率で駆動させることができる有機電界発光素子を提供する。

【構成】 陽極2a、有機正孔注入輸送層3、有機電子注入輸送層4及び陰極2bが基板1上に積層され、有機正孔注入輸送層3及び/又は有機電子注入輸送層4が、下記一般式(1)で表わされるナフタセン誘導体を含む。(式中、R¹、R²、R³、R⁴はフェニル基等、R⁵、R⁶は水素等)

【化12】



第1図

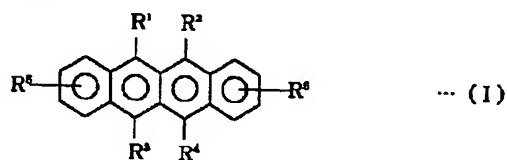


【効果】 両極に電圧を印加した場合、低い駆動電圧で実用上十分な輝度の発光を得ることができ、長期間の保存後も初期の発光特性を維持できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 順次に、陽極、有機正孔注入輸送層、有機電子注入輸送層及び陰極が積層されて成る有機電界発光素子において、有機正孔注入輸送層及び／又は有機電子注入輸送層が、下記一般式(1)で表わされるナフタセン誘導体を含むことを特徴とする有機電界発光素子。

【化1】



(式中、R¹、R²、R³及びR⁴は水素原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリル基、置換基を有していても良い芳香族炭化水素環基又は芳香族複素環基、ハロゲン原子、アミド基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基、置換基を有していても良いアミノ基、R⁵及びR⁶は水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキル基を示す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は有機電界発光素子に関するものであり、詳しくは、有機化合物から成る正孔注入輸送層と電子注入輸送層との組合せにより、電界をかけて光を放出する薄膜型デバイスに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、薄膜型の電界発光素子としては、無機材料のII-VI族化合物半導体であるZnS、CaS、SrS等に、発光中心であるMnや希土類元素(Eu、Ce、Tb、Sm等)をドーブしたものが一般的であるが、上記の無機材料から作製した電界発光素子は、① 交流駆動が必要(50~1000Hz)、② 駆動電圧が高い(~200V)、③ フルカラー化が困難(特に青色が問題)、④ 周辺駆動回路のコストが高い、という問題点を有している。

【0003】これに対して、近年、上記問題点の改良のため、有機材料を用いた電界発光素子の開発が行われるようになった。有機発光層材料としては以前から知られていたアントラセンやピレン等の他に、シアニン色素(J. Chem. Soc., Chem. Commun., 557頁、1985年)、ピラゾリン(Mol. Cryst. Liq. Cryst., 135巻、355頁、1986年)、ペリレン(Jpn. J. Appl. Phys., 25巻、L773頁、1986年)、或いは、クマリン系化合物やテトラフェニルブタジエン(特開昭57-51781号公報)などが報告されており、更に、発光効率を高めるために電極からのキャリアの

注入効率の向上を目的として、電極種類の最適化や、正孔注入輸送層と有機蛍光体からなる発光層を設ける工夫(特開昭57-51781号公報、特開昭59-194393号公報、特開昭63-295695号公報、Appl. Phys. Lett., 51巻、913頁、1987年)等が行われている。

【0004】また、素子の発光効率を向上させるとともに発光色を変える目的で、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体をホスト材料として、クマリン等のレーザ用蛍光色素をドーブすること(J. Appl. Phys., 65巻、3610頁、1989年)も行われているが、ドーブ量により発光波長が変わるので、ドーブ量の厳密な制御が必要とされるという不具合がある。

【0005】また、アントラセンをホスト材料として、縮合多環芳香族化合物である下記構造式のペリレン(N1)やナフタセン(N2)をドーブして発光させることも検討されてきているが(Jpn. J. Appl. Phys., 10巻、527頁、1971年; Mol. Cryst. Liq. Cryst., 72巻、113頁、1981年; 電子通信学会技術研究報告、OME89-48、1989年)、駆動電圧が高く、発光輝度としては低い値しか得られていない。

【0006】

【化2】



【0007】

【化3】



【0008】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、これまでに開示されている有機電界発光素子では、発光性能、特に発光効率が未だ不十分であり、更なる改良検討が望まれていた。

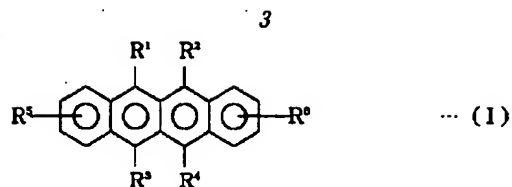
【0009】本発明は上記従来の実状に鑑みてなされたものであり、高発光効率で駆動させることができる有機電界発光素子を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の有機電界発光素子は、順次に、陽極、有機正孔注入輸送層、有機電子注入輸送層及び陰極が積層されて成る有機電界発光素子において、有機正孔注入輸送層及び／又は有機電子注入輸送層が、下記一般式(1)で表わされるナフタセン誘導体を含むことを特徴とする。

【0011】

【化4】



【0012】(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は水素原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリル基、置換基を有していても良い芳香族炭化水素環基又は芳香族複素環基、ハロゲン原子、アミド基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基、置換基を有していても良いアミノ基、 R^5 及び R^6 は水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキル基を示す。)即ち、本発明者らは、高発光効率で駆動させることができる有機電界発光素子について、鋭意検討した結果、有機正孔注入輸送層及び/又は有機電子注入輸送層が特定の化合物を含有することが好適であることを見出し、本発明を完成した。以下に、本発明の有機電界発光素子について、図面を参照して詳細に説明する。第1図は本発明の有機電界発光素子の構造例を模式的に示す断面図であり、1は基板、2a、2bは導電層、3は有機正孔注入輸送層、4は有機電子注入輸送層を各々表す。

【0013】基板1は本発明の有機電界発光素子の支持体となるものであり、通常、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシートなどが用いられるが、これらのうち、ガラス板や、ポリエステル、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホンなどの透明な合成樹脂基板が好ましい。

【0014】基板1上には導電層2aが設けられる。この導電層2aは、通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、テルル等の金属、インジウム及び/又はスズの酸化物などの金属酸化物やヨウ化銅、カーボンブラック、或いは、ポリ(3-メチルチオフェン)等の導電性樹脂などにより構成される。

【0015】第1図の例では、導電層2aは陽極(アノード)として正孔注入の役割を果たすものである。一方、導電層2bは陰極(カソード)として有機電子注入輸送層4に電子を注入する役割を果たす。導電層2bの構成材料としては、前記導電層2aの構成材料を用いることが可能であるが、効率良く電子注入を行うには、仕事関数の低い値をもつ金属が好ましく、例えば、スズ、マグネシウム、インジウム、アルミニウム、銀等の適当な金属又はそれらの合金が好適である。

【0016】導電層2a、2bの形成は、通常、スパッタリング法、真空蒸着法などにより行われることが多いが、銀などの金属微粒子或いはヨウ化銅、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子、導電性樹脂微粉末などの場合には、これらの粉末を適当なバインダー樹脂溶液に分散し、基板上に塗布することにより形成すること

もできる。更に、導電性樹脂の場合は電界重合により直接基板上に薄膜を形成することもできる。なお、導電層2a、2bは2以上の物質を積層してなる複合層であっても良い。

【0017】導電層2aの厚みは、必要とする透明性により異なるが、透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率が60%以上、好ましくは80%以上透過することが望ましく、この場合、厚みは、通常、50~100、000Å、好ましくは100~500、000Å程度である。なお、導電層2aが不透明で良い場合は、導電層2aの材質は基板1と同一でも良く、また、更には導電層を前記導電層構成材料と異なる他の物質で積層することも可能である。一方、導電層2bの膜厚は、通常の場合、導電層2aの膜厚と同程度とされる。

【0018】第1図には示していないが、この導電層2bの上に更に基板1と同様の基板を設けることもできる。但し、導電層2aと2bの少なくとも一方は透明性の良いことが電界発光素子としては必要である。このことから、導電層2aと2bの少なくとも一方は、100~500、000Åの膜厚であることが好ましく、透明性の良いことが望まれる。

【0019】導電層2aの上に設けられる有機正孔注入輸送層3は、電界を与えられた電極間において、陽極からの正孔を効率良く有機電子注入輸送層4の方向に輸送することができる化合物より形成されることが必要とされる。従って、有機正孔注入輸送化合物としては、導電層2aからの正孔注入効率が高く、かつ、注入された正孔を効率良く輸送することができる化合物であることが必要である。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、しかも正孔移動度が大きく、更に安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時或使用時に発生し難い化合物であることが要求される。

【0020】このような正孔注入輸送化合物は、例えば、特開昭59-194393号公報の第5~6頁及び米国特許第4175960号の第13~14欄に解説されるものなどが挙げられる。これら化合物の好ましい具体例としては、N、N'-ジフェニル-N、N'-(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン：1,1'-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン：4,4'-ビス(ジフェニルアミノ)クワドロフェニルなどの芳香族アミン系化合物が挙げられる。芳香族アミン系化合物以外では、特開平2-311591号公報に示されるヒドラゾン化合物が挙げられる。これらの芳香族アミン化合物又はヒドラゾン化合物は、単独で用いられるか、必要に応じて、各々、混合物として用いても良い。

【0021】有機正孔注入輸送層3の上に設けられる有機電子注入輸送層4は、電界を与えられた電極間において、陰極からの電子を効率良く有機正孔注入輸送層4の方向に輸送することができる化合物より形成されることが

必要とされる。従って、有機電子注入輸送化合物としては、導電層2bからの電子注入効率が高く、かつ、注入された電子を効率良く輸送することができる化合物であることが必要である。そのためには、電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、更に安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生し難い化合物であることが要求される。

【0022】このような条件を満たす材料としては、テトラフェニルブタジエンなどの芳香族化合物（特開昭57-51781号公報）、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体（特開昭59-194393号公報）、シクロペンタジエン誘導体（特開平2-289675号公報）、ペリノン誘導体（特開平2-289676号公報）、オキサジアゾール誘導体（特開平2-216791号公報）、ビスチリルベンゼン誘導体（特開平1-245087号公報、同2-222484号公報）、ペリレン誘導体（特開平2-189890号公報、同3-791号公報）、クマリン化合物（特開平2-191694号公報、同3-792号公報）、希土類錯体（特開平1-256584号公報）、ジスチリルピラジン誘導体（特開平2-252793号公報）などが挙げられる。これらの化合物を用いた場合は、有機電子注入輸送層は電子を輸送する役割と、正孔と電子の再結合の際に発光をもたらす役割を同時に果たす。

【0023】本発明の有機電界発光素子においては、このような材料よりなる有機正孔注入輸送層及び／又は有機電子注入輸送層に前記一般式(1)で表されるナフタセン誘導体を含有させるが、通常の場合、前記一般式(1)で表されるナフタセン誘導体は、有機正孔注入輸送層3と有機電子注入輸送層4の界面近傍の領域にドーブされる。ドーブされる層としては、有機正孔注入輸送層3及び有機電子注入輸送層4のどちらか一方でも両方であっても良く、更には各層の一部分の領域であっても良い。例えば、第2図に示す如く、有機電子注入輸送層4の有機正孔注入輸送層3側の界面近傍の層4aであっても良い。更に、第3図に示す如く、有機正孔注入輸送層3の有機電子注入輸送層4側の界面近傍の層3aであっても良く、第4図に示す如く、有機電子注入輸送層4(4a)と有機正孔注入輸送層3の有機電子注入輸送層4側の界面近傍の層3aの両方であっても良い（第2図、第3図、第4図において、3a、4aはドーブされた領域、3b、4bはドーブされていない領域であり、符号1、2a、2b、3、4は第1図における同じものをさす。）。上記ナフタセン誘導体がホスト材料に対してドーブされる量は 10^{-3} ～10モル%が好ましい。なお、ホスト材料とは、例えば、有機電子注入輸送層4がその役割を果たす場合、前述の有機電子注入輸送化合物が挙げられ、有機正孔注入輸送層3がホスト材料としての役割を果たす場合、前述の芳香族アミン化合物やヒドラゾン化合物が挙げられる。

【0024】前記一般式(1)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 としては、水素原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；メトキシエチル基、エトキシエチル基等のアルコキシアルキル基；メトキシエトキシエチル基、*n*-ブトキシエトキシエチル基等のアルコキシアルコキシアルキル基；フェニルオキシエチル基、ナフチルオキシエチル基、*p*-クロロフェニルオキシエチル基等のアリールオキシアルキル基；ベンジル基、フェネチル基、*p*-クロロベンジル基、*p*-ニトロベンジル基等のアリールアルキル基；シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、シクロペンチルエチル基等のシクロアルキルアルキル基；アリルオキシエチル基、3-ブromoアリルオキシエチル基等のアルケニルオキシアルキル基；シアノエチル基、シアノメチル基等のシアノアルキル基；ヒドロキシエチル基、ヒドロキシメチル基等のヒドロキシアルキル基；テトラヒドロフリル基、テトラヒドロフリルエチル基等のテトラヒドロフリルアルキル基等の置換又は非置換のアルキル基、アリル基；2-クロロアリル基等の置換又は非置換アルケニル基；フェニル基、*p*-メチルフェニル基、ナフチル基、*m*-メトキシフェニル基等の置換又は非置換のアリール基；シクロヘキシル基、シクロペンチル基等のシクロアルキル基；塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；アミド基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1～6のアルコキシカルボニル基；ニトロ基；置換基を有していても良いアミノ基が挙げられるが、好ましくは、置換又は非置換のアリール基、ハロゲン原子、水素原子から選ばれる。

【0025】 R^5 及び R^6 としては水素原子；塩素原子、ハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1～6のアルコキシカルボニル基；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ベンジル基、フェネチル基、*p*-クロロベンジル基、*p*-ニトロベンジル基等のアリールアルキル基；シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、シクロペンチルエチル基等のシクロアルキルアルキル基；アリルオキシエチル基、3-ブromoアリルオキシエチル基等のアルケニルオキシアルキル基；シクロペンチル基等のシクロアルキル基が挙げられるが、好ましくは、水素原子、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数1～6のアルキル基から選ばれる。

【0026】本発明に係るナフタセン誘導体の合成法は、例えば、Compt. Rend., 207巻、585頁(1938年)；同240巻、1113頁(1955年)；同239巻、1101頁(1954年)；Bull. Soc. Chim. France, 418頁(1948年)；同155頁(1952年)；Compt. Rend., 231巻、5頁(1950年)；同246

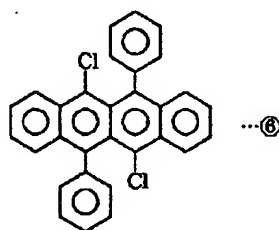
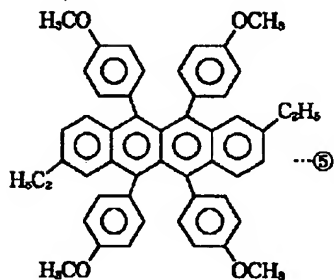
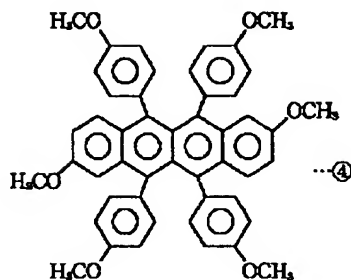
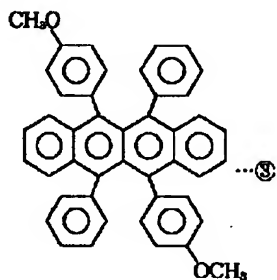
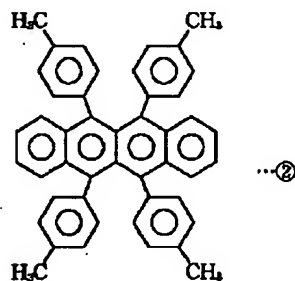
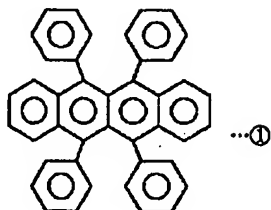
巻、661頁(1958年)；同237巻、621頁(1953年)；同232巻、2233頁(1951年)；J. Chem. Soc., 3151頁(1954年)；Ann. Chim., 4巻、365頁(1959年)；Tetrahedron Lett., 29巻、1359頁(1988年)等に示されている。

*

*【0027】前記一般式(1)で表されるナフタセン誘導体の具体例を、以下の構造式(1)～(14)に示すが、これらに限定するものではない。

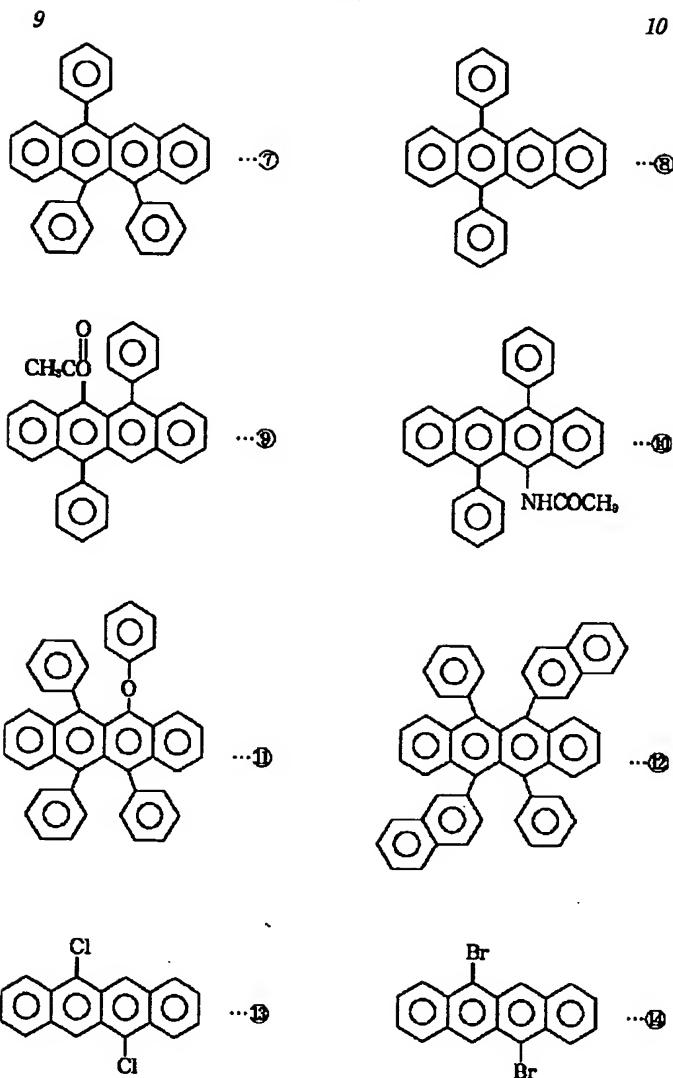
【0028】

【化5】



【0029】

【化6】



【0030】本発明において、有機正孔注入輸送層3及び有機電子注入輸送層4は、例えば、塗布法或いは真空蒸着法により前記導電層2a上に積層することにより形成される。塗布の場合は、有機正孔注入輸送化合物又は有機電子注入輸送化合物と、前記一般式(I)で表されるナフタセン誘導体、更に必要により、電子や正孔のトラップや発光の消光剤とならないバインダー樹脂や、レベリング剤等の塗布性改良剤などの添加剤を添加、溶解した塗布溶液を調製し、スピンコート法などの方法により有機正孔注入輸送層3上に塗布し、乾燥して有機正孔注入輸送層3又は有機電子注入輸送層4を形成する。バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂は添加量が多いと電子移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、塗布溶液に対して50重量%以下が好ましい。

【0031】真空蒸着法の場合には、有機正孔注入輸送材料又は有機電子注入輸送材料を真空容器内に設置したるつばに入れ、前記一般式(I)で表されるナフタセ

ン誘導体を別のるつばに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで 10^{-6} Torr程度にまで排気した後、各々のるつばを同時に加熱して内容物を蒸発させ、るつばと向き合って置かれた基板1に有機正孔注入輸送層3又は更にその上に有機電子注入輸送層4上に層を形成する。また、他の方法として、上記の材料を予め所定比で混合したものを同一のるつばを用いて蒸発させても良い。

【0032】このようにして形成される有機正孔注入輸送層3の膜厚は、通常、100~3000Å、好ましくは300~1000Åであり、また、有機電子注入輸送層4の膜厚は、通常、100~2000Å、好ましくは300~1000Åである。このような薄い膜を一様に形成するためには、通常の場合、真空蒸着法が好適に用いられる。

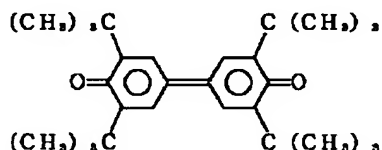
【0033】上記は、前記一般式(I)で表されるナフタセン誘導体をドーブする場合の方法であるが、ドーブを行わない場合には、ナフタセン誘導体を用いず、同様にして形成することができる。

【0034】また、有機電界発光素子の発光効率を更に

向上させるために、上述のようにしてドーブされた有機電子注入輸送層4の上に、第5図に示す如く、更に他の有機電子注入輸送層5を積層することが考えられる。この有機電子注入輸送層5に用いられる化合物には、陰極からの電子注入が容易で、電子の輸送能力がさらに大きいことが要求される。この様な有機電子注入輸送材料としては、化7に示す化合物などのジフェニルキノン誘導体、化8に示す化合物などのペリレンテトラカルボン誘導体 (Jpn. J. Appl. Phys. 27巻、L 269頁、1988年)、化9に示す化合物などのオキサジアゾール誘導体 (Appl. Phys. Lett. 55巻、1489頁、1989年) などが挙げられる。

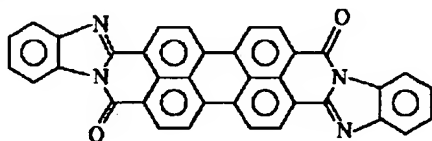
【0035】

【化7】



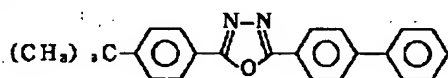
【0036】

【化8】



【0037】

【化9】



【0038】このような有機電子注入輸送層5の膜厚は、通常、100~2000Å、好ましくは300~1000Åである。

【0039】なお、本発明においては第1図とは逆の構造、即ち、基板上に導電層2b、有機電子注入輸送層4、有機正孔注入輸送層3、導電層2aの順に積層する構成を採用することも可能であり、既述した様に少なくとも一方が透明性の高い2枚の基板の間に本発明の有機電界発光素子を設けることも可能である。また、同様

【0040】

【作用】有機電界発光素子の前述の有機正孔注入輸送層

及び/又は有機電子注入輸送層のドーブ材料として、前記一般式(1)で表されるナフタセン誘導体を用いることにより、優れた発光特性をもたらすことが可能とされる。

【0041】ところで、有機電界発光素子の発光効率を向上させるとともに発光色を変化させる目的で、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体をホスト材料として、各種の蛍光色素をドーブすることが行われている (米国特許4,769,292号)。この方法の利点としては、① 高効率の蛍光色素により発光効率が向上、② 蛍光色素の選択により発光波長が可変、③ 濃度消光を起こす蛍光色素も使用可能、④ 薄膜性のわるい蛍光色素も使用可能、等が挙げられる。

【0042】本発明の有機電界発光素子においては、陽極と陰極から注入された正孔と電子が再結合してエキシトンが生成され、このエキシトンが拡散する領域に存在する蛍光色素がエキシトンと衝突して励起されることにより発光が起きると考えられる。正孔と電子が再結合する領域は、前記有機正孔注入輸送層3と有機電子注入輸送層4の界面近傍と考えられる。従って、前記一般式(1)で表されるナフタセン誘導体は、有機正孔注入輸送層3と有機電子注入輸送層4との界面近傍の領域とするのが好ましい。

【0043】

【実施例】次に、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。

実施例1~3

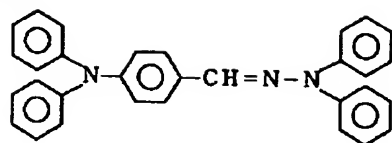
第1図に示す構造の有機電界発光素子を以下の方法で作製した。ガラス基板上にインジウム・スズ酸化物(ITO)透明導電膜を1200Å厚さに堆積したものを水洗し、更にイソプロピルアルコールで超音波洗浄した後、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が 2×10^{-6} Torr以下になるまで油拡散ポンプを用いて排気した。有機正孔注入輸送層材料として、以下のヒドラゾン化合物(H1)及び(H2)を、モル比で(H1):(H2)=1:0.3で混合したものを、セラミックるつぼに入れ、るつぼの周囲のタングステンヒーターで加熱して真空容器中で蒸発させた。るつぼの温度は150~170℃の範囲で、蒸着時の真空度は 7×10^{-7} Torrであった。有機正孔注入輸送層をこのようにして530Åの膜厚で蒸着した。蒸着時間は8分であった。

【0044】

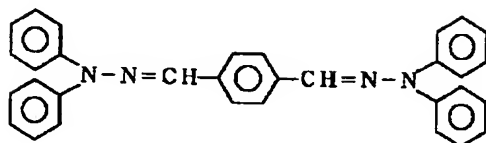
【化10】

13

14



... (H1)

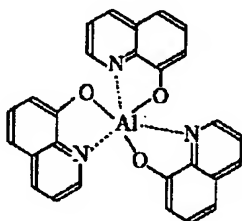


... (H2)

【0045】次に、有機電子注入輸送層の材料として、以下の構造式に示すアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体A1 ($C_{19}H_9NO$)とドープする蛍光色素として前記化5で示されるナフタセン誘導体① (ルブレン)を、各々、別々のるつぼを用いて、同時に加熱して蒸着を行った。

【0046】

【化11】



【0047】この時の各々のるつぼの温度は、アルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体に対して240~280℃、ナフタセン誘導体①に対しては165~175℃で制御した。蒸着時の真空度は 9×10^{-7} Torrで、蒸着時間は2分であった。結果として、膜厚770 Åでナフタセン誘導体①が上記錯体に対して3.7モル%ドープされた有機電子注入輸送層を得た。

【0048】最後にカソードとして、マグネシウムと銀の合金電極を2元同時蒸着法によって膜厚1500 Åに*

*蒸着形成した。蒸着はモリブデンボートを用い、真空度は 8×10^{-6} Torrで、蒸着時間は8分とし、その結果、光沢のある膜が得られた。マグネシウムと銀の原子比は10:1~2の範囲であった。このようにして有機電界発光素子A (実施例1)を作製した。

【0049】同様に、ナフタセン誘導体①が有機電子注入輸送層に2.2モル%又は7.5モル%ドープされた有機電界発光素子B, C (実施例2, 3)を作製した。この有機電界発光素子A~CのITO電極 (アノード) にプラス、マグネシウム・銀電極 (カソード) にマイナスの直流電圧を印加して各々測定した発光特性の結果を表1に示す。なお、これらの素子A~Cの発光スペクトルのピーク波長はすべて570 nmで、黄色の様な発光を示した。なお、表1において、 V_{th} は輝度が1 cd/m²となる電圧、発光効率は V_{100} での効率である。

【0050】比較例1

有機電子注入輸送層にナフタセン誘導体①のドープを行わない他は実施例1と同様にして有機電界発光素子Dを作製した。この素子の発光特性の測定結果を表1に示す。この素子Dの発光スペクトルのピーク波長は530 nmで、緑色の様な発光を示した。

【0051】

【表1】

例		素子	ドーピング量 [モル%]	Vth [V]	最大輝度 [cd/m ²]	発光効率 [lm/W]
実施例	1	A	2.2	6	9118	0.838
	2	B	3.7	8	6537	0.702
	3	C	7.5	8	3050	0.314
比較例1		D	0	9	2996	0.291

【0052】比較例2, 3

有機電子注入輸送層のドープ色素として、表2に示す化合物を0.9モル%及び3.9モル%ドープした以外は実施例1と同様にして素子E, Fを作製した。この素子

E, Fの発光波長の測定結果を表2に示す。

【0053】

【表2】

比較例	素子	ドーピング色素	ドーピング量 [モル%]	発光波長 [nm]
2	E		0.9	575
3	F		3.9	600

【0054】実施例4

第2図に示す構造の有機電界発光素子を以下の方法で作製した。実施例1と同様にして、洗浄したITOガラス基板上に前記ヒドラゾン混合物からなる有機正孔注入輸送層を610Åの膜厚で蒸着した。次に、実施例1と同様にして、前記ナフタセン誘導体①を4.5モル%含有するアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体からなる有機電子注入輸送層を410Åの膜厚で蒸着した。更に、上記誘導体を含まないアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体のみからなる有機電子注入輸送層を同様にして420Å蒸着した。最後に、実施例1と同様にして陰極を蒸着して素子Gを得た。

【0055】この素子Gの発光特性を表3に示す。この素子Gの発光スペクトルのピーク波長は570nmで、黄色の様な発光を示した。

【0056】実施例5

第4図に示す構造の有機電界発光素子を以下の方法で作製した。実施例1と同様にして、洗浄したITOガラス基板上に、前記ヒドラゾン混合物からなる有機正孔注入輸送層を300Åの膜厚で蒸着した。次に、前記のナフタセン誘導体①を、ヒドラゾン混合物とは異なるつばを用いて、ヒドラゾン混合物と同時に加熱して蒸着を行った。この様にして前記ナフタセン誘導体①を8.0モル%含有する有機正孔注入輸送層を200Åの膜厚で蒸着した。

*着した。更に、アルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体のみからなる有機電子注入輸送層を720Åの膜厚で蒸着した。最後に、実施例1と同様にして陰極を蒸着して素子Hを得た。

【0057】この素子Hの発光特性を表3に示す。この素子Hの発光スペクトルのピーク波長は570nmで、黄色の様な発光を示した。

【0058】実施例6

第4図に示す構造の有機電界発光素子を以下の方法で作製した。実施例1と同様にして、洗浄したITOガラス基板上に、前記ヒドラゾン混合物からなる有機正孔注入輸送層を300Åの膜厚で蒸着した。次に、実施例3と同様にして、前記ナフタセン誘導体①を8.0モル%含有する有機正孔注入輸送層を200Åの膜厚で蒸着した。さらに、実施例1と同様にして、前記ナフタセン誘導体①を3.9モル%含有するアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体からなる有機電子注入輸送層を840Åの膜厚で蒸着した。最後に、実施例1と同様にして陰極を蒸着して素子Iを得た。

【0059】この素子Iの発光特性を表3に示す。この素子Iの発光スペクトルのピーク波長は570nmで、黄色の様な発光を示した。

【0060】

【表3】

実施例	素子	V _{th} [V]	最大輝度 [cd/m ²]	発光効率 [lm/W]
4	G	9	6663	0.408
5	H	7	3261	0.513
6	I	8	12700	1.037

【0061】実施例7

実施例3で作製したナフタセン誘導体①が有機電子注入輸送層に7.5モル%含有される素子Cを、真空中で118日間保存した後、発光特性を測定した結果を表4に示す。表4より明らかなように、発光輝度、発光効率の※

※低下は実用上問題とならず、長期にわたる安定性を示した。

【0062】

【表4】

測定時期	V _{th} [V]	最大輝度 [cd/m ²]	発光効率 [lm/W]
作製後 (実施例3)	8	3050	0.316
118日後 (実施例7)	9	4093	0.755

【0063】比較例3

比較例1で作製した素子Dを実施例7と同様にして、真空中で保存したところ、14日後に最大発光輝度が10

0 [cd/m²] 以下に低下した。

【0064】

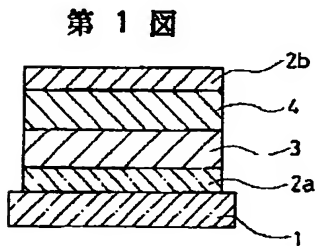
【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の有機電界発

光素子によれば、陽極、有機正孔注入輸送層、有機電子注入輸送層、陰極が基板上に順次設けられ、しかも、有機正孔注入輸送層及び／又は有機電子注入輸送層、もしくはその一部分に特定のナフタセン誘導体をドーピングしているため、両極に電圧を印加した場合、低い駆動電圧で実用上十分な輝度の発光を得ることができ、しかも、長期間の保存後も初期の発光特性を維持できる。本発明の電界発光素子はフラットパネル・ディスプレイ（例えば壁掛けテレビ）の分野や面発光体としての特徴を生かした光源（例えば、複写機の光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源）、表示板、標識灯への応用が考えられ、その工業的有用性は極めて大である。

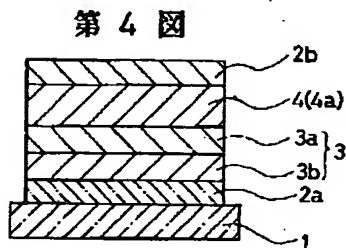
【図面の簡単な説明】

【図1】第1図は本発明の有機電界発光素子の一実施例

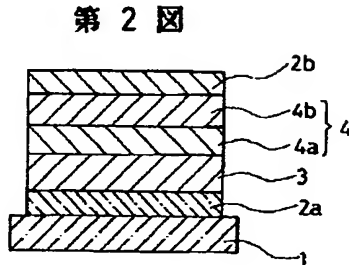
【図1】



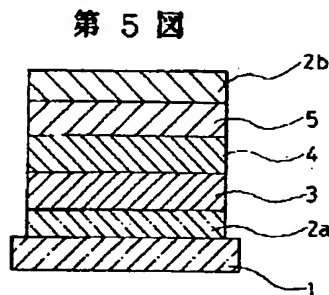
【図4】



【図2】



【図5】



を示す断面図である。

【図2】第2図は本発明の有機電界発光素子の他の実施例を示す断面図である。

【図3】第3図は本発明の有機電界発光素子の別の実施例を示す断面図である。

【図4】第4図は本発明の有機電界発光素子の更に別の実施例を示す断面図である。

【図5】第5図は本発明の有機電界発光素子の異なる実施例を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 a, 2 b 導電層
- 3 有機正孔注入輸送層
- 4 有機電子注入輸送層

Japanese Patent No. 3196230

1. An organic electroluminescence element comprising:

an anode;

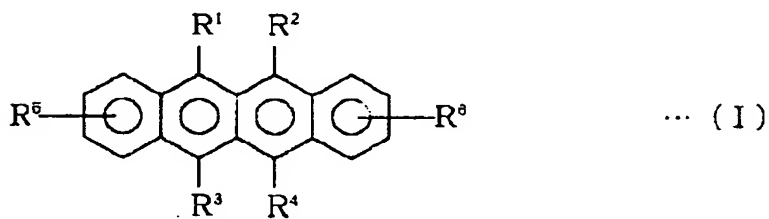
an organic hole injection and transport layer;

an organic electron injection and transport layer; and

a cathode, wherein

said anode, said organic hole injection and transport layer, said organic electron injection and transport layer, and said cathode are layered in that order, and

said organic hole injection and transport layer contains a naphthacene derivative represented by the following chemical formula (1).



[Chemical Formula (1)]

(In chemical formula (1), each of R^1 , R^2 , R^3 , and R^4 represents a hydrogen atom, an alkyl group, an aralkyl group, an alkenyl group, an allyl group, an aromatic hydrocarbocyclic group or an aromatic heterocyclic group which may contain a substituent,

a halogen atom, an amido group, an alkoxy group, an alkoxycarbonyl group, a nitro group, or an amino group which may contain a substituent; at least one of $R^1 - R^4$ represents a halogen atom or an aromatic hydrocarbocyclic group which may contain a substituent; and each of R^5 and R^6 represents a hydrogen atom, a halogen atom, an alkoxy group, an alkoxycarbonyl group, or an alkyl group.)

2. An organic electroluminescence element according to claim 1, wherein a compound represented by said chemical formula (1) is contained in said organic hole injection and transport layer and in said organic electron injection and transport layer.
3. An organic electroluminescence element according to claim 1, wherein a compound represented by said chemical formula (1) is doped into a host material which is the organic hole injection and transport compound in said organic hole injection and transport layer.
4. An organic electroluminescence element according to claim 2, wherein a compound represented by said chemical formula (1) is doped into host materials which are the organic hole injection and transport compound in said organic hole injection and transport layer and the organic electron injection and transport

compound in said organic electron injection and transport layer.

5. An organic electroluminescence element according to either claim 3 or 4, wherein the amount of dope of the compound represented by said chemical formula (1) is 10^{-3} mol% - 10 mol% with respect to the host material(s).

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of Invention]

The present invention relates to an organic electroluminescence element, and more particularly to a thin film device which emits light upon application of an electric field through a combination of a hole injection and transport layer and an electron injection and transport layer each consisting of an organic compound.

[0002]

[Description of Conventional Art]

Conventionally, in a typical thin film electroluminescence element, structures are employed in which Mn or a rare earth element (Eu, Ce, Tb, Sm, etc.) which forms an emission center is doped into a II-VI family compound semiconductor such as ZnS, CaS, and SrS which is an inorganic material. However, electroluminescence elements created using

the inorganic materials described above suffer problems such as, for example, that (1) an alternating current drive is required (50 Hz - 1000 Hz), that (2) the drive voltage is high (~ 200 V), that (3) it is difficult to obtain a full color structure (in particular blue is problematic), and that (4) the cost for peripheral drive circuits is high.

[0003]

To this end, in order to solve the above problems, electroluminescence elements which use organic materials have recently been developed. In addition to anthracene, pyrene, etc. which have already been known as materials for an organic emissive layer, a cyanine dye (J. Chem. Soc., Chem. Commun., p. 557, 1985), pyrazoline (Mol. Crys. Liq. Cryst., Vol. 135, p. 355, 1986), perylene (Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 25, p. L773, 1986), or a coumarin compound and tetraphenylbutadiene (Japanese Patent Laid-Open Publication No. Sho 57-51781) have been reported as materials for an organic emissive layer. In addition, in order to improve injection efficiency of carriers from electrodes to improve the emission efficiency, optimization of the types of electrodes, art for providing an emissive layer comprising a hole injection and transport layer and an organic fluorescent material (Japanese Patent Laid-Open Publication Nos. Sho 57-51781, Sho 59-194393, and Sho 63-295695 and Appl. Phys. Lett., Vol. 51, p. 913, 1987), etc., have been practiced.

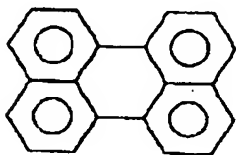
[0004]

In addition, in order to improve the emission efficiency of the element and simultaneously change the emission color thereof, doping of fluorescent materials for a laser such as coumarin into a host material of an aluminum complex of 8-hydroxyquinoline has also been performed (J. Appl. Phys., Vol. 65, p. 3610, 1989). However, there is a disadvantage that because the emission wavelength changes depending on the amount of dope, the amount of dope must be strictly controlled.

[0005]

Light emission by doping perylene (N1) or naphthacene (N2) represented by the following chemical formulae which are fused polycyclic aromatic compound into a host material of anthracene has also been reviewed (Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 10, p. 527, 1971; Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 72, p. 113, 1981; and paper of the Institute of Electronics, Information and Communication Engineers, OME 89-48, 1989), but such structure has a high drive voltage and low emission brightness.

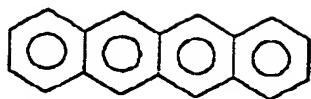
[0006]



... (N1)

[Chemical Formula (2)]

[0007]



... (N 2)

[Chemical Formula (3)]

[0008]

[Problem to be solved by the Invention]

As described, organic electroluminescence elements which have been disclosed suffer problems of insufficient emission characteristics, in particular, insufficient emission efficiency, and thus, further improvements are desired.

[0009]

The present invention was conceived to solve the above described problems and one object of the present invention is to provide an organic electroluminescence element which can be driven with a high emission efficiency.

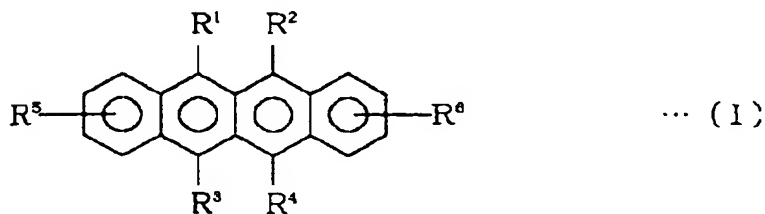
[0010]

[Means for solving the problem]

In order to achieve at least the object mentioned above, according to one aspect of the present invention, there is provided an organic electroluminescence element comprising an anode; an organic hole injection and transport layer; an organic electron injection and transport layer; and a cathode, wherein the anode, the organic hole injection and transport layer, the

organic electron injection and transport layer, and the cathode are layered in that order, and the organic hole injection and transport layer or each of an organic hole injection and transport layer and the organic electron injection and transport layer contains a naphthacene derivative represented by the following chemical formula (1).

[0011]



[Chemical Formula (4)]

(in chemical formula (1), each of R^1 , R^2 , R^3 , and R^4 represents a hydrogen atom, an alkyl group, an aralkyl group, an alkenyl group, an allyl group, an aromatic hydrocarbocyclic group or an aromatic heterocyclic group which may contain a substituent, a halogen atom, an amido group, an alkoxy group, an alkoxycarbonyl group, a nitro group, or an amino group which may contain a substituent; at least one of $R^1 - R^4$ represents a halogen atom or an aromatic hydrocarbocyclic group which may contain a substituent; and each of R^5 and R^6 represents a hydrogen atom, a halogen atom, an alkoxy group, an alkoxycarbonyl group, or

an alkyl group.)

[0012]

More specifically, the present inventors have found, as a result of extensive study of organic electroluminescence elements which can be driven with a high emission efficiency, that it is preferable that an organic hole injection and transport layer or each of an organic hole injection and transport layer and an organic electron injection and transport layer contains a particular compound, and made the present invention.

[0013]

An organic electroluminescence element according to the present invention will now be described in more detail with reference to the accompanying diagrams.

[0014]

Fig. 1 is a cross sectional diagram showing an example structure of an organic electroluminescence element according to the present invention. In Fig. 1, reference numeral 1 represents a substrate, reference numerals 2a and 2b each represents a conductive layer, reference numeral 3 represents an organic hole injection and transport layer, and reference numeral 4 represents an organic electron injection and transport layer.

[0015]

The substrate 1 forms a supporting structure of the organic

electroluminescence element of the present invention and typically is made of a quartz or glass plate, a metal plate or metal film, or a plastic film or sheet. Of these, it is preferable to use the glass plate or a transparent synthetic resin substrate such as polyester, polymethyl methacrylate, polycarbonate, and polysulfone.

[0016]

Generally, a conductive layer 2a is provided on the substrate 1. The conductive layer 2a is made of a metal such as aluminum, gold, silver, nickel, palladium, and tellurium; a metal oxide such as an oxide of indium and/or tin; or a conductive resin such as copper iodide, carbon black, or poly(3-methylthiophene).

[0017]

In the example structure shown in Fig. 1, the conductive layer 2a functions as an anode to inject holes. On the other hand, the conductive layer 2b functions as a cathode to inject electrons into the organic electron injection and transport layer 4. As a material of the conductive layer 2b, materials similar to those for the conductive layer 2a as described above can be used, but, in order to efficiently inject electrons, it is preferable that a metal having a low work function is used. For example, it is preferable to use a suitable metal such as tin, magnesium, indium, aluminum, or silver, or an alloy of such

suitable metals.

[0018]

The formation of the conductive layers 2a and 2b is typically performed through sputtering or vacuum evaporation. In the case of metal fine particles such as silver or fine particles of conductive metal oxide or fine powders of conductive resin such as copper iodide and carbon black, however, it is also possible to form the conductive layers 2a and 2b by dispersing the powders into a suitable binder resin solution and applying the solution over the substrate. In addition, in the case of a conductive resin, it is also possible to form a thin film directly over the substrate through electrolytic polymerization. Each of the conductive layers 2a and 2b may also be a combined layer comprising layers of 2 or more materials.

[0019]

The thickness of the conductive layer 2a depends on the required transparency. When a high transparency is required, it is preferable to set the thickness so that the transmittance of visible light is 60% or greater, more preferably is 80% or greater. In this case, typically, the thickness is 50 Å to 10,000 Å and more preferably, approximately 100 Å to 5,000 Å. When the conductive layer 2a may have a low transparency, the material of the conductive layer 2a may be identical to that of the substrate 1 or the conductive layer 2a may be layered with a material

different from the materials for the conductive layer described above. On the other hand, the thickness of the conductive layer 2b is typically set at a value similar to the thickness of the conductive layer 2a.

[0020]

Although not shown in Fig. 1, a substrate similar to the substrate 1 may be further provided above the conductive layer 2b. However, as at least one of the conductive layers 2a and 2b must have a high transparency as an electroluminescence element, it is preferable that at least one of the conductive layers 2a and 2b has a thickness of 100 Å to 5,000 Å and has a high transparency.

[0021]

The organic hole injection and transport layer 3 provided on the conductive layer 2a must be formed of a compound that can efficiently transport holes in a direction from the anode to the organic electron injection and transport layer 4 when an electric field is applied between the electrodes. Therefore, as the organic hole injection and transport compound, the compound must be highly efficient in injecting holes from the conductive layer 2a and be able to efficiently transport the injected holes. To this end, a compound is desired that has a low ionization potential, a high hole mobility, a high stability, and characteristics such that impurities that form traps are

unlikely to be generated during manufacture or during use.

[0022]

Examples of such hole injection and transport compounds include the compounds described on pages 5 and 6 of Japanese Patent Laid-Open Publication No. Sho 59-194393 and on columns 13 and 14 of US Patent 4,175,960. Specific examples of these preferable compounds include aromatic amine compounds such as N-N'-diphenyl-N,N'-(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine; 1,1'-bis(4-di-p-tolylaminophenyl)cyclohexane; and 4,4'-bis(diphenylamino)quadrophenyl. In addition to the aromatic amine compounds, the example compounds include hydrazone compounds described in Japanese Patent Laid-Open Publication No. Hei 2-311591. These aromatic amine compounds or hydrazone compounds may be employed as a single entity or as various mixtures as necessary.

[0023]

The organic electron injection and transport layer 4 provided on the organic hole injection and transport layer 3 must be formed of a compound that can efficiently transport electrons in a direction from the cathode to the organic hole injection and transport layer when an electric field is applied between the electrodes. Therefore, as the organic electron injection and transport compound, the compound must be highly efficient in injecting electrons from the conductive layer 2b

and be able to efficiently transport the injected electrons. To this end, a compound is desired that has a high electron affinity, a high electron mobility, a high stability, and characteristics in which impurities that form traps are unlikely to be generated during manufacture or during use.

[0024]

Example materials that satisfy these conditions include aromatic compounds such as tetraphenylbutadiene (Japanese Patent Laid-Open Publication No. Sho 57-51781), metal complexes such as an aluminum complex of 8-hydroxyquinoline (Japanese Patent Laid-Open Publication No. Sho 59-194393), cyclopentadiene derivatives (Japanese Patent Laid-Open Publication No. Hei 2-289675), perynone derivatives (Japanese Patent Laid-Open Publication No. Hei 2-289676), oxadiazole derivatives (Japanese Patent Laid-Open Publication No. Hei 2-216791), bisstyrylbenzene derivatives (Japanese Patent Laid-Open Publication Nos. Hei 1-245087 and Hei 2-222484), perylene derivatives (Japanese Patent Laid-Open Publication Nos. Hei 2-189890 and Hei 3-791), coumarin derivatives (Japanese Patent Laid-Open Publication Nos. Hei 2-191694 and Hei 3-792), complexes of rare earth elements (Japanese Patent Laid-Open Publication No. Hei 1-256584), and distyrylpyrazine derivatives (Japanese Patent Laid-Open Publication No. Hei 2-252793). When these compounds are used, the organic electron injection and

transport layer functions to transport the electrons and, at the same time, to emit light upon recombination of holes and electrons.

[0025]

In an organic electroluminescence element according to the present invention, a naphthacene derivative represented by the chemical formula (1) is contained in an organic hole injection and transport layer or in each of an organic hole injection and transport layer and an organic electron injection and transport layer, each made of a material as described above. Normally, a naphthacene derivative represented by the chemical formula (1) is doped into the organic hole injection and transport layer 3 and the organic electron injection and transport layer 4 in a region near the boundary. The layer(s) to be doped is (are) the organic hole injection and transport layer 3 or the organic hole injection and transport layer 3 and the organic electron injection and transport layer 4, and may be a partial region of each layer. For example, as shown in Fig. 2, the layer to be doped may be a layer 3a of the organic hole injection and transport layer 3 near the boundary with the organic electron injection and transport layer 4, or, as shown in Fig. 3, the layers to be doped may be both the organic electron injection and transport layer 4 (4a) and the layer 3a of the organic hole injection and transport layer 3 near the boundary with the organic

electron injection and transport layer 4 (in Fig. 2 and 3, reference numerals 3a and 4a represent doped regions, reference numerals 3b and 4b represent undoped regions, and reference numerals 1, 2a, 2b, 3, and 4 each represents a layer identical to that shown in Fig. 1). The amount of dope of the naphthacene derivative with respect to the host material is preferably in the range of 10^{-3} mol% to 10 mol%. In this description, the host material is the organic electron injection and transport compound as described above when the organic electron injection and transport layer 4 functions as the host, or, when the organic hole injection and transport layer 3 functions as the host, the host material is the aromatic amine compound, hydrazone compound, etc. as described above.

[0026]

In the above chemical formula (1), each of R^1 , R^2 , R^3 , and R^4 represents a hydrogen atom; a substituted or unsubstituted alkyl group such as: an alkyl group with the number of carbons of 1 - 6 such as a methyl group and an ethyl group; an alkoxyalkyl group such as a methoxyethyl group and an ethoxyethyl group; an alkoxyalkoxyalkyl group such as methoxethoxyethyl group and n-butoxyethoxyethyl group; an aryloxyalkyl group such as a phenyloxyethyl group, a naphthyloxyethyl group, and a p-chlorophenyloxyethyl group; an aryl alkyl group such as a benzyl group, a phenethyl group, a p-chlorobenzyl group, and

a p-nitrobenzyl group; a cycloalkylalkyl group such as a cyclohexylmethyl group, a cyclohexylethyl group, and a cyclopentylethyl group; an alkenyloxyalkyl group such as an allyloxyethyl group and a 3-bromoallyloxyethyl group; a cyanoalkyl group such as a cyanoethyl group and a cyanomethyl group; a hydroxyalkyl group such as a hydroxyethyl group and a hydroxymethyl group; and a tetrahydrofurylalkyl group such as a tetrahydrofuryl group and a tetrahydrofurylethyl group; a substituted or unsubstituted alkenyl group such as an allyl group and 2-chloroallyl group; a substituted or unsubstituted aryl group such as a phenyl group, a p-methylphenyl group, a naphthyl group, and an m-methoxyphenyl group; a cycloalkyl group such as a cyclohexyl group and a cyclopentyl group; a halogen atom such as a chlorine atom and a bromine atom; an amido group; an alkoxy group with the number of carbons of 1 - 6 such as a methoxy group and an ethoxy group; an alkoxycarbonyl group with the number of carbons of 1 - 6 such as a methoxycarbonyl group and an ethoxycarbonyl group; a nitro group; or an amino group which may contain a substituent. Preferably, each of R^1 , R^2 , R^3 , and R^4 is selected from a substituted or unsubstituted aryl group, a halogen atom, and a hydrogen atom. At least one of R^1 , R^2 , R^3 , and R^4 represents a halogen atom or an aromatic hydrocarbocyclic group which may contain a substituent such as a substituted or unsubstituted aryl group.

[0027]

Each of R^5 and R^6 represents a hydrogen atom; a chlorine atom or a halogen atom; an alkoxy group with the number of carbons of 1 - 6 such as a methoxy group and an ethoxy group; an alkoxy carbonyl group with the number of carbons of 1 - 6 such as a methoxycarbonyl group and an ethoxycarbonyl group; an alkyl group with the number of carbons of 1 - 6 such as a methyl group and an ethyl group; an arylalkyl group such as a benzyl group, a phenethyl group, a p-chlorobenzyl group, and a p-nitrobenzyl group; a cycloalkylalkyl group such as a cyclohexylmethyl group, a cyclohexylethyl group, and a cyclopentylethyl group; an alkenyloxyalkyl group such as an allyloxyethyl group and 3-bromoallyloxyethyl group; or a cycloalkyl group such as a cyclopentyl group. Preferably, each of R^5 and R^6 is selected from a halogen atom, an alkoxy group with the number of carbons of 1 - 6, and an alkyl group with the number of carbons of 1 - 6.

[0028]

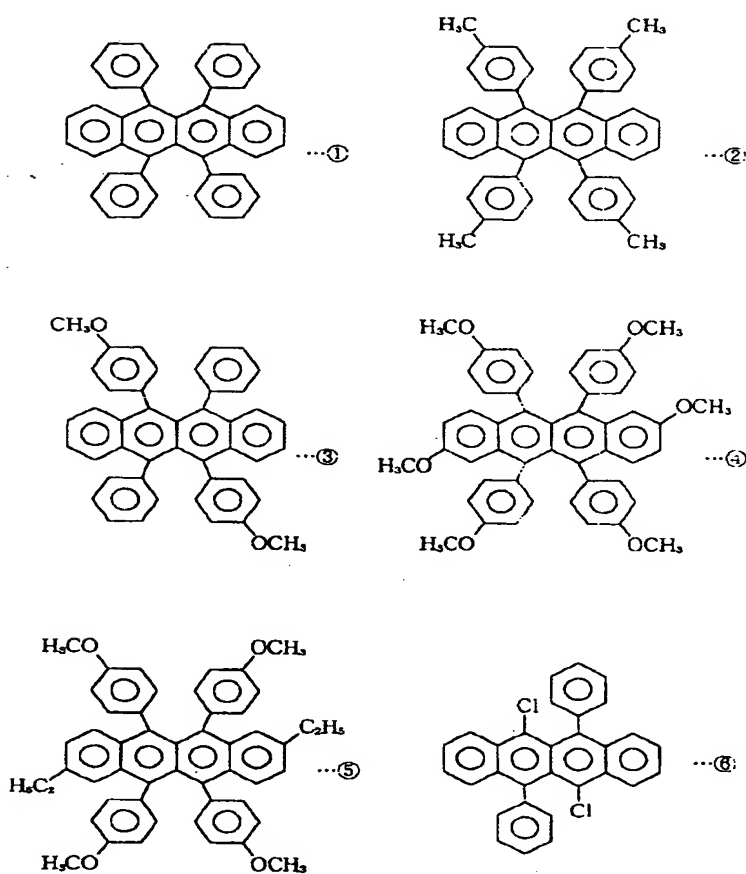
A method for synthesizing a naphthacene derivative according to the present invention is described in, for example, *Compt. Rend.*, Vol. 207, p. 585 (1938); *Compt. Rend.*, Vol. 240, p. 1113 (1955); *Compt. Rend.*, Vol. 239, p. 1101 (1954); *Bull. Soc. Chim. France*, p. 418 (1948); *Bull. Soc. Chim. France*, p. 155 (1952); *Compt. Rend.*, Vol. 231, p. 5 (1950); *Compt. Rend.*,

Vol. 246, p. 661 (1958); Compt. Rend., Vol. 237, p. 621 (1953);
 Compt. Rend., Vol. 232, p. 2233 (1951); J. Chem. Soc., p. 3151
 (1954); Ann. Chim., Vol. 4, p. 365 (1959); and Tetrahedron Lett.
 Vol. 29, p. 1359 (1988).

[0029]

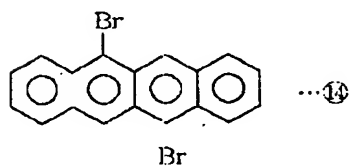
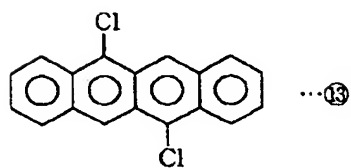
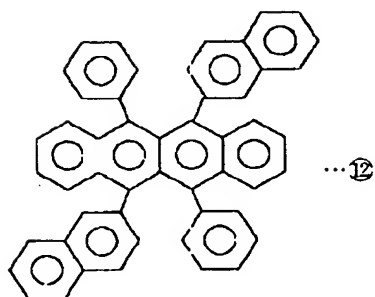
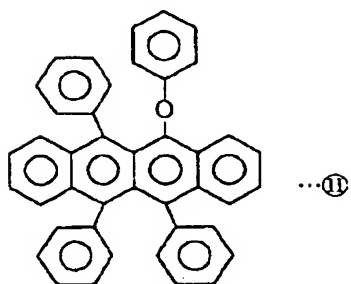
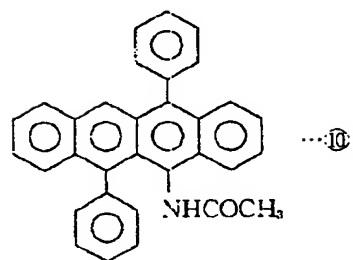
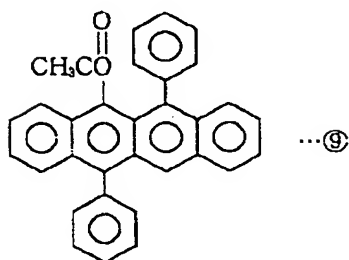
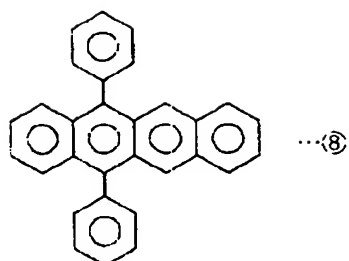
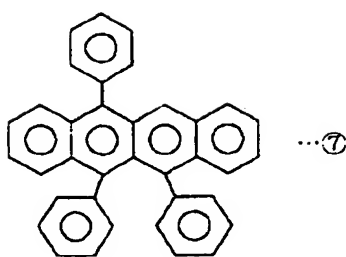
Specific examples of a naphthacene derivative represented
 by the chemical formula (1) are shown below in chemical structural
 formulae (1) through (14), although the naphthacene derivative
 is not limited to these specific examples.

[0030]



[Chemical Formula 5]

[0031]



[Chemical Formula 6]

[0032]

According to the present invention, the organic hole

injection and transport layer 3 and the organic electron injection and transport layer 4 are formed by layering these layers on the conductive layer 2a, for example, through application or vacuum evaporation.

[0033]

In the case of the application, an application solution is prepared in which an organic hole injection and transport compound or an organic electron injection and transport compound and a naphthalene derivative represented by the chemical formula (1) is dissolved. An additive such as a binder resin and application characteristic improvement agent such as a leveling agent which does not form a trap for electrons and holes or a quenching agent for the light emission may also be added and dissolved as necessary. The application solution is then applied on the conductive layer 2a or on the organic hole injection and transport layer 3 through spin-coating or the like and dried so that the organic hole injection and transport layer 3 or the organic electron injection and transport layer 4 is formed. Examples of a binder resin include polycarbonate, polyarylate, and polyester. When the amount of addition of binder resin is large, the binder resin causes reduction in the electron mobility, and therefore, a smaller amount of addition is more preferable. A preferable amount is, for example, 50 weight% or less with respect to the application solution.

[0034]

In the case of vacuum evaporation, the organic hole injection and transport material or the organic electron injection and transport material is placed in a crucible provided in a vacuum container and a naphthacene derivative represented by the chemical formula (1) is placed in another crucible. After a vacuum of approximately 10^{-6} Torr is created within the vacuum container using a suitable vacuum pump, both crucibles are simultaneously heated to vaporize the contained materials and an organic hole injection and transport layer 3 is formed on the substrate placed to oppose the crucibles, or, an organic electron injection and transport layer 4 is formed over the organic hole injection and transport layer 3 thus formed. As an alternative, it is also possible to mix, in advance, the above described materials in a predetermined ratio and to vaporize the mixture using the same crucible.

[0035]

The thickness of the organic hole injection and transport layer 3 formed through the process described above is typically 100 Å to 3000 Å, and is preferably between 300 Å and 1000 Å. Similarly, the thickness of the organic electron injection and transport layer 4 is typically 100 Å to 2000 Å and is preferably between 300 Å and 1000 Å. In order to evenly form these films each having such thin thickness, normally, vacuum evaporation

method is preferably employed.

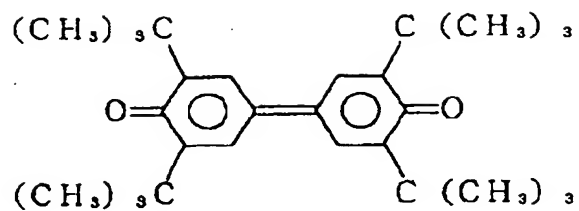
[0036]

The method described above applies to a case wherein a naphthacene derivative represented by the chemical formula (1) is doped. In the case wherein the doping process is not performed, it is possible to form the layers in a similar manner without using a naphthacene derivative.

[0037]

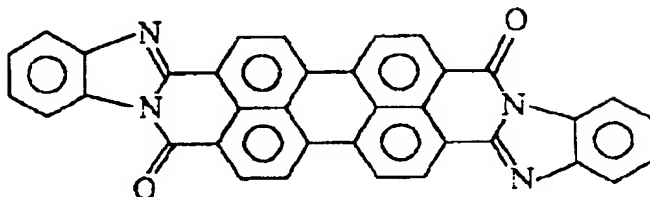
In order to further improve the emission efficiency of the organic electroluminescence element, it is possible, as shown in Fig. 4, to layer another organic electron injection and transport layer 5 over the organic electron injection and transport layer 4 which is doped as described above. A compound used for the organic electron injection and transport layer 5 must satisfy the conditions that injection of electron from the cathode is easy and the electron transporting capability is even greater. Examples of such organic electron injection and transport material include a diphenylquinone derivative such as a compound represented by the following chemical formula (7), a perylene tetracarboxylic acid such as a compound represented by the following chemical formula (8) (Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 27, p. L269, 1988), and an oxadiazole derivative such as a compound represented by the following chemical formula (9) (Appl. Phys. Lett., Vol. 55, p. 1489, 1989).

[0038]



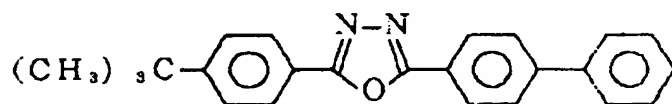
[Chemical Formula (7)]

[0039]



[Chemical Formula (8)]

[0040]



[Chemical Formula (9)]

[0041]

The thickness of such organic electron injection and transport layer 5 is typically 100 Å to 2000 Å, and is preferably 300 Å to 1000 Å.

[0042]

According to the present invention, it is possible to employ a structure opposite to the structure shown in Fig. 1, that is, a structure in which a conductive layer 2b, an organic electron injection and transport layer 4, an organic hole injection and transport layer 3, and a conductive layer 2a are layered on a substrate in that order. As discussed earlier, it is also possible to provide the organic electroluminescence element of the present invention between two substrates, at least one of which is highly transparent. Similarly, with regard to structures shown in Figs. 2, 3, and 4, it is possible to employ a structure in which the order of layering is reversed.

[0043]

[Operation]

By using a naphthacene derivative represented by the chemical formula (1) as a doping material for the organic hole injection and transport layer or for each of the organic hole injection and transport layer and the organic electron injection and transport layer of the organic electroluminescence element, it is possible to achieve superior emission characteristics.

[0044]

In order to improve the emission efficiency of the organic electroluminescence element and, at the same time, to change the emission color of the organic electroluminescence element,

various fluorescent dyes are doped into a host material of an aluminum complex of 8-hydroxyquinoline (US Patent 4,769,292). Advantages of this method includes that (1) emission efficiency is improved by a fluorescent dye of high efficiency, that (2) the emission wavelength can be varied by selecting the fluorescent dye, that (3) fluorescent dye which causes concentration quenching may be used, and that (4) fluorescent dye having inferior thin film characteristics may be used.

[0045]

According to an organic electroluminescence element of the present invention, holes and electrons injected from the anode and cathode recombine and excitons are generated. The fluorescent dye present in the region where the excitons spread collides with the excitons, is excited, and emits light. The region where the holes and electrons recombine can be considered to be near the boundary between the organic hole injection and transport layer 3 and the organic electron injection and transport layer 4. Therefore, it is preferable that the naphthacene derivative represented by the chemical formula (1) is doped in a region near the boundary between the organic hole injection and transport layer 3 and the organic electron injection and transport layer 4.

[0046]

[Examples]

The present invention will now be described in more detail with reference to examples and a comparative example. The present invention is not, however, limited to the examples described below as long as the structure is within the scope of the present invention.

[0047]

Example 1

An organic electroluminescence element having a structure as shown in Fig. 2 was prepared through the following processes.

[0048]

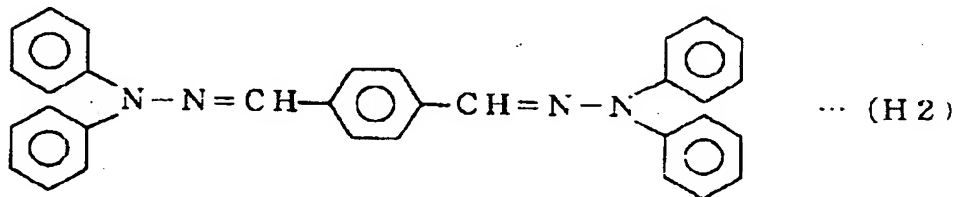
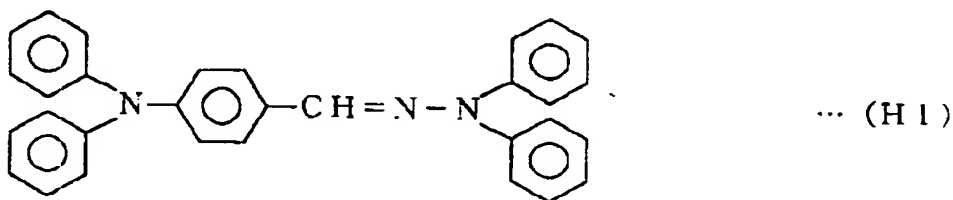
A glass substrate to which an indium tin oxide (ITO) transparent conductive film having a thickness of 1200 Å was deposited was washed by water, and then ultrasonically washed using isopropyl alcohol. Then, the substrate was placed in a vacuum evaporation device and a vacuum was created in the device using an oil diffusion pump so that the degree of vacuum within the device was 2×10^{-6} Torr or less. As a material for the organic hole injection and transport layer, a mixture of the following hydrazone compounds (H1) and (H2) mixed in a molar ratio (H1 : H2) of (1 : 0.3) was placed in a ceramic crucible and was heated using a tantalum wire heater around the crucible to vaporize the mixture within the vacuum container. The temperature of the crucible was in a range between 150 °C and 170 °C and the degree of vacuum during the evaporation was 7×10^{-7} Torr. The

organic hole injection and transport layer was thus evaporated with a thickness of 300 Å.

[0049]

Then, a naphthalene derivative (I) (rubrene) represented by the chemical formula (5) was heated simultaneously with the hydrazone compound using a crucible different from that for the hydrazone compound and was evaporated. In this manner, the organic hole injection and transport layer containing the naphthalene derivative (I) in 8.0 mol% was evaporated with a thickness of 200 Å.

[0050]



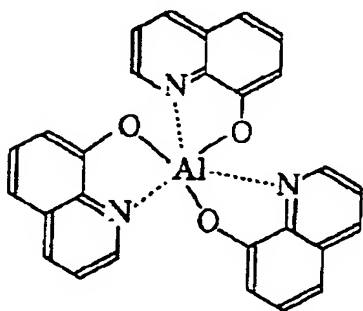
[Chemical Formula (10)]

[0051]

Then, as a material for an organic electron injection and transport layer, a 8 hydroxyquinoline complex of aluminum, $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_6\text{NO})_3$, represented by the following chemical structural

formula, was heated and evaporated so that an organic electron injection and transport layer composed only of the 8-hydroxyquinoline complex of aluminum was evaporated with a thickness of 720 Å.

[0052]



[Chemical Formula 11]

[0053]

Finally, as the cathode, an alloy electrode of magnesium and silver was evaporated and formed with a thickness of 1500 Å through dual simultaneous evaporation. The evaporation was performed using a molybdenum boat, with a degree of vacuum of 8×10^{-8} Torr, and for an evaporation period of 8 minutes. As a result, a glossy film was obtained. The atomic ratio between magnesium and silver was in a range between 10 : 1 to 10 : 2.

[0054]

In this manner, an organic electroluminescence element A was created.

[0055]

Results of measurements of emission characteristics measured when a positive DC voltage was applied to the ITO electrode (anode) and a negative DC voltage was applied to the magnesium-silver electrode (cathode) of the organic electroluminescence element A are shown in Table 1. The emission spectrum of the element A had a peak wavelength of 570 nm and the element A showed even emission of yellow color.

[0056]

In Table 1, V_{th} represents a voltage in which the brightness becomes 1 cd/m².

[0057]

Example 2

An organic electroluminescence element as shown in Fig. 3 was prepared as follows.

[0058]

An organic hole injection and transport layer made of the hydrazone compounds was evaporated onto a washed ITO glass substrate with a thickness of 300 Å in a manner similar to Example 1.

[0059]

Then, an organic hole injection and transport layer containing the naphthacene derivative (I) in an amount of 8.0 mol% was evaporated with a thickness of 200 Å similar to Example 1.

[0060]

Then, an 8-hydroxyquinoline complex of aluminum as a material for an organic hole injection and transport layer and the naphthacene derivative (I) as a fluorescent dye to be doped were evaporated through simultaneous heating using separate crucibles to obtain an organic electron injection and transport layer having a thickness of 840 Å and containing the naphthacene derivative (I) in a dope amount of 3.9 mol% with respect to the complex.

[0061]

Finally, a cathode was evaporated in a manner similar to Example 1 and an element B was obtained.

[0062]

The emission characteristics of the element B are shown in Table 1. The peak wavelength of the emission spectrum of the element B was 570 nm and even emission of yellow light was observed.

[0063]

Comparative Example 1

An organic electroluminescence element C was created through processes similar to Example 1 except that the naphthacene (I) was not doped into the organic hole injection and transport layer. The measurement results of the emission characteristics of the element C are shown in Table 1. The peak

wavelength of the emission spectrum of the element C was 530 nm and even light emission of green color was observed.

[0064]

STRUCTURE		ELEMENT	V _{th} (V)	MAXIMUM BRIGHTNESS (cd/m ²)	EMISSION EFFICIENCY (lm/W)
EXAMPLE	1	A	7	3261	0.513
	2	B	8	12700	1.037
COMPARATIVE EXAMPLE 1		C	9	2996	0.291

[Table 1]

[0065]

[Advantages]

As described, according to an organic electroluminescence element of the present invention, an anode, an organic hole injection and transport layer, an organic electron injection and transport layer, and a cathode are sequentially provided on a substrate and a particular naphthacene derivative is doped into the organic hole injection and transport layer or each of the organic hole injection and transport layer and the organic electron injection and transport layer, or into a portion of these layers. With such a structure, it is possible to obtain light emission having a brightness sufficient for practice with a low drive voltage when a voltage is applied to the electrodes. In addition, the initial emission characteristics can be maintained even after storage for a long period.

[0066]

The electroluminescence element according to the present invention can be applied in the field of flat panel displays (for example, wall-hung televisions), as light sources taking advantage of the characteristics as screen light emitting material (for example, a light source in a copier, a backlight source of liquid crystal displays and other instruments), and as display boards and marker lights, and thus, the industrial value of the element is significant.

[Brief Description of the Drawings]

[Fig. 1] Fig. 1 is a cross sectional view showing an embodiment of an organic electroluminescence element according to the present invention.

[Fig. 2] Fig. 2 is a cross sectional view showing another embodiment of an organic electroluminescence element according to the present invention.

[Fig. 3] Fig. 3 is a cross sectional view showing yet another embodiment of an organic electroluminescence element according to the present invention.

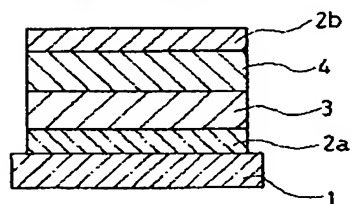
[Fig. 4] Fig. 4 is a cross sectional view showing still another embodiment of an organic electroluminescence element according to the present invention.

[Description of Reference Numerals]

1 SUBSTRATE

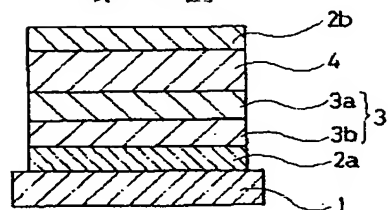
- 2a, 2b CONDUCTIVE LAYER
- 3 ORGANIC HOLE INJECTION AND TRANSPORT LAYER
- 4 ORGANIC ELECTRON INJECTION AND TRANSPORT LAYER

第 1 図



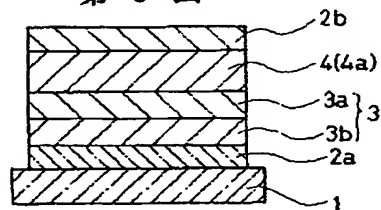
[Fig. 1]

第 2 図



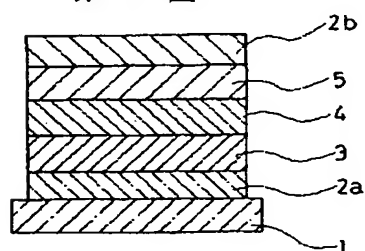
[Fig. 2]

第 3 図



[Fig. 3]

第 4 図



[Fig. 4]

